

PAT-NO: JP406106543A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06106543 A
TITLE: METAL MOLD FOR MOLDING OF VINYL CHLORIDE RESIN
PUBN-DATE: April 19, 1994

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
TSUTAO, TOMOSHIGE

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP04259729
APPL-DATE: September 29, 1992

INT-CL (IPC): B29C033/38, B29C045/37 , C23C014/06 , C23C016/26 ,
B22D017/22

US-CL-CURRENT: 425/441

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent defective appearance such as seam, blur, etc., from occurring even in running for a long period on a surface of a molded product by a method wherein a diamond like carbon film is formed by an ion plating method or a plasma CVD method on the surface of a base material mold for molding of vinyl chloride resin.

CONSTITUTION: Vinyl chloride melt resin is cast from a runner 4 into a cavity 3 of a molding metal mold consisting of a moving mold 1 and a fixed mold 2, and the resin is molded. A diamond like carbon film is formed by an ion plating method or a plasma CVD method on a contact surface 5 of the cavity 3 with which the melted vinyl chloride resin comes in contact. The film becomes excellent in surface hardness, adhesion with the base material, uniformity in a film thickness in an irregular part, etc., and the metal mold is

prevented from
occurrence of a flaw when buffed in maintenance and from occurrence of
corrosion by acidic gas. Defective appearance such as a seam, blur,
etc., is
not generated even in running for a long period on a surface of the
vinyl
chloride resin molded product obtained from the results.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-106543

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 33/38		8823-4F		
45/37		7179-4F		
C 2 3 C 14/06		9271-4K		
16/26		7325-4K		
// B 2 2 D 17/22	Q	8926-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-259729

(22)出願日 平成4年(1992)9月29日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 葛尾 友重

奈良県奈良市朱雀3-4-2

(54)【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂成形用金型

(57)【要約】

【構成】塩化ビニル系樹脂を成形するための金型。該金型基材表面の少なくとも溶融した塩化ビニル系樹脂と接触する面にダイヤモンド状炭素被膜がイオンプレーティング法またはプラズマCVD法によって設けられている。

【効果】設けられたダイヤモンド状炭素被膜が表面硬度、金型基材との密着性、金型基材の凹凸表面部での膜厚均一性等に優れているから、本発明の塩化ビニル系樹脂成形用金型はメンテナンス時のバフ研磨によるキズ防止、酸性ガスによる腐食防止等が可能となり、その結果、上記塩化ビニル系樹脂成形用金型を用いて得られる塩化ビニル系樹脂成形品の表面には、長期ランニング時においても、筋、かすれ等の外観不良が発生しなくなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系樹脂を成形するための金型であって、金型基材表面の少なくとも溶解した塩化ビニル系樹脂と接触する面に、イオンプレーティング法またはプラズマCVD法によりダイヤモンド状炭素被膜が形成されていることを特徴とする塩化ビニル系樹脂成形用金型。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂成形用金型に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラスチックの成形用金型表面に耐磨耗性を付与したり、溶解樹脂との摩擦力を低減して成形性をよくするために硬質クロムめっきやニッケルめっきを施すことが行われている。しかしながら、上記めっきには、長期使用によるめっき面の磨耗、メンテナンス時のバフ研磨によるめっき面のキズ、樹脂の熱分解時に発生する酸性ガス（例えば、塩酸）によるめっき面の腐食等が原因でめっき面の平滑性が損なわれ、その結果、成形品の表面にキズが発生して良品が得られないという欠点を有していた。

【0003】一方、金型表面に耐磨耗性、耐食性等を付与するためにセラミックス被膜を形成することが提案されており、例えば、特開昭63-27223号公報に、射出成形用金型の射出成形表面の一部または全部にセラミックス被膜を真空蒸着法もしくはCVD法により形成した射出成形用金型が記載されている。しかしながら、上記射出成形用金型においては、真空蒸着法によってセラミックス被膜を形成した場合、セラミックス被膜と金型基材との密着性、金型基材の凹凸表面部でのセラミックス被膜の膜厚均一性、表面硬度等が劣るという欠点があり、CVD法によってセラミックス被膜を形成した場合、被膜形成温度が高いために金型基材が熱により寸法変化を起こし、所定形状の成形体が得られないという欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を鑑みてなされたものであり、その目的は、金型基材との密着性、金型基材の凹凸表面部での膜厚均一性等に優れたセラミックス被膜が、金型表面の溶解樹脂と接触する面に形成された表面硬度が大きく、しかも耐食性に優れた塩化ビニル系樹脂成形用金型を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の塩化ビニル系樹脂成形用金型は、金型基材の表面にイオンプレーティング法またはプラズマCVD法を用いてダイヤモンド状炭素被膜を形成することによって得られ、上記被膜は、金型基材表面の少なくとも溶解した塩化ビニル系樹脂が接触する面に形成されている。上記成形用金型としては特

に限定されるものではなく、例えば、射出成形用金型、押出成形用金型等があげられる。上記金型基材の材質としては特に限定されるものではなく、プラスチック金型用として従来公知のものが使用でき、例えば、炭素鋼系、ステンレス鋼系、クロムモリブデン鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、熱間ダイス鋼、時効硬化型合金鋼等の合金鋼系等があげられる。

【0006】上記ダイヤモンド状炭素被膜の膜厚は、薄くなると被覆面の表面硬度が低下したり、被膜にピンホールが発生して耐食性が低下し、厚くなると被膜の残留応力が増加して金型基材との密着性が低下するので、0.5～5 μ mが好ましく、より好ましくは1～2 μ mである。上記ダイヤモンド状炭素被膜をイオンプレーティング法により形成するには、ダイヤモンド状炭素被膜を構成するグラファイトを蒸発させ、同時にアルゴンと水素の混合ガスを導入し、電界を設けることによってプラズマを発生させて炭素粒子のイオン化を行う。そして金型基材に直流電圧を印加して、金型基材上に目的とするダイヤモンド状炭素被膜を形成させればよい。

【0007】上記イオンプレーティング法としては特に限定されるものではなく、従来公知の方法が使用でき、例えば、中空陰極放電法（以下、HCD法という）、イオン化蒸着法、直流放電法、高周波励起法等の方式があげられる。なお、これら各方式の相違点は、グラファイトの蒸発方法および蒸発粒子のイオン化方法が異なっている点にある。

【0008】上記各方式を用いてダイヤモンド状炭素被膜を金型基材上に形成するプロセスとしては、例えば、金型基材を真空容器内に供給し、金型基材を加熱するとともに真空容器内を所定の真空度に減圧し、その後、グラファイトを蒸発させ、同時にアルゴンと水素の混合ガスを導入し、電界を設けることによってプラズマを発生させて炭素粒子のイオン化を行う。そして金型基材に直流電圧を印加して、金型基材上に目的とするダイヤモンド状炭素被膜を形成するプロセスがあげられる。

【0009】上記プロセスにおいて、金型基材の加熱温度は、低くなると得られるダイヤモンド状炭素被膜と金型基材との密着性が低下し、高くなると金型基材が変形し、金型の寸法精度が悪くなるので、200～800℃が好ましく、より好ましくは200～600℃であり、真空容器内の真空度は、低くなると得られるダイヤモンド状炭素被膜に不純物が混入して被膜の硬度が低下するので、 5×10^{-5} Torr以下が好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torrである。また、金型基材に印加する直流電圧は、用いるイオンプレーティングの方式によって異なり、金型基材に印加する直流電圧が大きすぎても小さすぎても得られる被膜の硬度が低下するので、その好適範囲が、イオンプレーティングの方式および被膜の種類に応じて適宜決定される。例えば、-100～-1000V好ましくは-100～-500Vであ

る。

【0010】上記ダイヤモンド状炭素被膜をプラズマCVD法により形成するには、真空容器内に金型基材を供給し、金型基材を加熱するとともに反応ガス（例えば、メタンと水素）を導入し所定の圧力とする。次に、高周波等の電源を入れてプラズマを発生させてガスの分解を起こし、金型基材上に目的とするダイヤモンド状炭素被膜を形成させればよい。上記プラズマCVD法において、プラズマを発生させる方法としては特に限定されるものではなく、従来公知の方法が使用でき、例えば、高周波励起法、マイクロ波法、直流放電法等の方式があげられる。

【0011】上記各方式を用いてダイヤモンド状炭素被膜を金型基材上に形成するプロセスとしては、例えば、金型基材を真空容器内に供給し、金型基材を加熱するとともに真空容器内を所定の真空度に減圧し、その後、反応ガス（例えば、メタンと水素）を導入し所定の圧力とする。次に、高周波等の電源を入れてプラズマを発生させてガスの分解を起こし、金型基材上にダイヤモンド状炭素被膜を形成するプロセスがあげられる。

【0012】上記プロセスにおいて、金型基材の加熱温度は、低くなると得られる被膜がグラファイト状炭素被膜になりやすく、高くなると金型基材の変形または金型基材とダイヤモンド状炭素被膜との熱膨張率の差が大きくなって被膜の剥離が生じやすくなるので、200～800℃が好ましい。真空容器内の真空度は、低く過ぎても高すぎてもグラファイト状炭素被膜が生成しやすくなるので、0.01～0.5Torrが好ましく、より好ましくは0.05～0.2Torrである。プラズマ化のための電源出力は例えば高周波の場合は、低すぎると炭素源の励起が不十分のためグラファイト化し易く、高すぎると被膜の成長速度が早すぎてグラファイト化が進行するので、500～800W程度が好ましい。反応ガスとしては、炭素と水素を含有するガスであり、例えば、メタン、エタン、プロパン等のアルカン系ガス類；エチレン、プロピレン等のアルケン系ガス類；ペンタジエン、ブタジエン等のアルカジエン系ガス類；アセチレン等のアルキン系ガス類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系ガス類；メタノール、エタノール等のアルコール系ガス類等のガス類が挙げられる。これらのガスは、単独で使用されてもよいし、二種以上併用されてもよい。また、反応ガスとしては、上記ガスと水素ガスとの混合ガスも好適に使用される。例えばメタンと水素ガスとの混合ガスが使用される場合は、メタンが多すぎると被膜の内部応力が増加し剥離し易くなり、少なすぎると炭素源が不足して被膜が形成されにくくなるので、メタン混合比としては10～60vol%が好ましい。

【0013】本発明の塩化ビニル系樹脂成形用金型は、上述した方法で得られるが、得られるダイヤモンド状炭素被膜と金型基材との密着性を向上させるために、ダイ

ヤモンド状炭素被膜を形成する前に予め金型基材の被膜形成予定面を有機溶剤で洗浄し、さらに減圧下でArガス等の不活性ガスでイオンボンバード処理して金型基材の被膜形成予定面を清浄にしておくのが好ましい。

【0014】本発明の塩化ビニル系樹脂成形用金型を用いて成形される塩化ビニル系樹脂としては、成形体として使用されている従来公知のものが用いられてよく、塩化ビニルの単独重合体の他に、塩化ビニルと塩化ビニル以外の重合性単量体が共重合された共重合体、塩化ビニル以外の重合体に塩化ビニルをグラフトさせたグラフト共重合体等が使用できる。上記重合性単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類などがあげられる。これらは、単独で使用されてもよいし2種以上併用されてもよい。上記塩化ビニル以外の重合体としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体等があげられる。

【0015】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

【0016】実施例1

図1は、本実施例に使用した塩化ビニル系樹脂射出成形用金型（45×30×3mmの平板状のテストピース製造用金型）の中心断面模式図である。図1において、1は移動型、2は固定型、3はキャビティである。4はランナーであり、図示しない射出成形機のノズルに接続され、ここから溶融された塩化ビニル系樹脂がキャビティ3に入る。5は、溶融した塩化ビニル系樹脂との接触面である。図1に示した移動型1および固定型2（金型基材材質は、S45C炭素鋼）をトリクレンを用いて超音波洗浄を行い、表面の油分を除去した後、HCD法イオンプレーティング装置（日本真空技術社製、型式；IPB60/60）に供給し、下記成膜条件にて接触面5にダイヤモンド状炭素被膜を形成した。

（成膜条件）

(1)初期真空度： 2×10^{-5} Torr (2)金型基材加熱温度：500℃ (3)Arボンバード処理時のArガス圧力および電圧：0.1Torrおよび500V (4)蒸発源：グラファイト（純度99.8%） (5)導入ガス：H₂ガス（Arガス併用） (6)成膜時の混合ガス圧力： 8×10^{-3} Torr (7)金型基材への直流印加電圧：-300V (8)成膜時間：30分

得られた被膜は、透光性の膜であり結晶物質と思われる組織は観察されないこと、明瞭な電子回折像を示さないこと、ラマン分光分析すると1520cm⁻¹付近を中心にかなりブロードなピークが存在すること、等からダイヤモンド状炭素被膜であった。

【0017】得られたダイヤモンド状炭素被膜の膜厚、表面硬度および密着性は、下記評価基準に基づいて評価し、結果を表1に示した。

(評価基準) 上記金型と同材質の50×50×2mmのテストピースを金型のダイヤモンド状炭素被膜形成予定面とほぼ同じ位置になるように5個配置し、金型と同時にダイヤモンド状炭素被膜を形成して評価試料とし、下記測定方法で測定した評価試料の膜厚、表面硬度および密着性をもって金型基材上に形成されたダイヤモンド状炭素被膜の評価とした。

【0018】(測定方法)

(1)膜厚

評価試料の一部にマスキングし膜との段差を表面形状測定器(スローン社製、型式:DEKTAK3030)にて測定した。

(2)表面硬度

評価試料をビッカース微小硬度計(明石製作所社製、型式:マイクロハードネステスターMVK-E)に供し、1個の評価試料について3ヶ所(5個で15ヶ所)表面硬度を測定し、その平均値を算出した。

(3)密着性

評価試料をアコースティック・エミッションセンサー付自動スクラッチ試験機(CSEM社製)に供し、1個の評価試料について3ヶ所(5個で15ヶ所)の密着性を測定し、その平均値を算出した。なお、この測定原理は、評価試料をダイヤモンドコーンで徐々に荷重を増やしながら(1~200N)スクラッチし、被膜内部またはインタフェイス部で起きる破壊をアコースティック・エミッションセンサーにて検知し、アコースティック・エミッション信号が急激に立ち上がる荷重をクリティカル・ロードとし密着強さとするものである。

【0019】次に、ダイヤモンド状炭素被膜が形成された塩化ビニル系樹脂成形用金型(移動型および固定型)を射出成形機(日本製鋼所社製、型式:JC75SA)にセットし、スクリュウ内で樹脂温が200℃となるように設定して溶融し、溶融した塩化ビニル樹脂(重合度1000)を金型内に射出成形し、金型内で20分間滞留させながら、金型を冷却した。上記冷却後の金型を分解し、ダイヤモンド状炭素被膜が形成された金型表面をバフ研磨した後、ダイヤモンド状炭素被膜が形成された金型表面の状態を観察し、下記評価基準に基づいて耐食性を評価し、結果を表1に示した。

(評価基準)

○:金型基材表面の腐食なし

△:金型基材表面の腐食一部に発生

×:金型基材表面の腐食全面に発生

さらに、上記耐食性評価後の金型を再び射出成形機(日本製鋼所社製、型式:JC75SA)にセットし、180℃で塩化ビニル樹脂(重合度1000)を射出成形し、得られた成形品の表面性を下記評価基準に基づいて評価し、結果を表1に示した。

(評価基準)

○:表面にキズなし

×:表面にキズあり

【0020】実施例2

実施例1において、成膜時間を60分に変えた以外は実施例1と同様にしてダイヤモンド状炭素被膜が形成された金型を得た。得られた金型の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0021】実施例3

イオンブレーティングの別手法としてイオン化蒸着法を用い、下記成膜条件にて金型の塩化ビニル樹脂との接触面5にダイヤモンド状炭素被膜を形成した。

(成膜条件)

(1)初期真空度: 2×10^{-5} Torr (2)金型基材加熱温度: 500℃ (3)Arボンバード処理時のArガス圧力および電圧: 0.1 Torrおよび500V (4)蒸発源: グラファイト(純度99.8%) (5)導入ガス: H₂ ガス(Arガス併用) (6)成膜時の混合ガス圧力: 7.5×10^{-3} Torr (7)金型基材への直流印加電圧: -300V (8)成膜時間: 30分。

得られた金型の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0022】実施例4

実施例3において、成膜時間を60分に変えた以外は実施例3と同様にしてダイヤモンド状炭素被膜が形成された金型を得た。得られた金型の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0023】実施例5

図1に示した移動型1および固定型2(金型基材材質は、S45C炭素鋼)をトリクレンを用いて超音波洗浄を行い、表面の油分を除去した後、高周波プラズマCVD装置に供給し、下記成膜条件にて接触面5にダイヤモンド状炭素被膜を形成した。

(成膜条件)

(1)反応ガス: メタンおよび水素(メタン混合比: 40vol%) (2)ガス圧力: 0.1 Torr (3)高周波出力: 700W (4)金型基材加熱温度: 700℃ (4)成膜時間: 60分

得られた被膜は、透光性の膜であり結晶物質と思われる組織は観察されないこと、明瞭な電子回折像を示さないこと、ラマン分光分析すると1520cm⁻¹付近を中心とかなりブロードなピークが存在すること、等からダイヤモンド状炭素被膜であった。得られたダイヤモンド状炭素被膜の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた射出成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

50 【0024】比較例1

実施例1において、イオンプレーティング装置の代わりに真空蒸着装置（昭和真空社製、型式：SGC-22WA）を用い、成膜条件を下記の条件とした以外は実施例1と同様にしてTiN被膜が形成された金型を得た。

（成膜条件）

(1)初期真空度： 1×10^{-5} Torr (2)金型基材加熱温度： 500°C (3)Arボンバード処理時のArガス圧力および電圧： 0.1Torr および 500V (4)蒸発源となる金属：Ti（純度99.7%）(5)反応性ガス： N_2 ガス (6)成膜時の N_2 ガス圧力： $0.4 \times 10^{-3}\text{Torr}$ (7)成膜時間：40分

得られた金型の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた射出成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

*

		膜厚 (μm)		表面硬度 (Hv)	密着性 (N)	耐食性	成形品の表面性
		平均値	バラツキ				
実 施 例	1	1.84	± 0.08	3871	31	○	○
	2	3.57	± 0.11	4106	25	○	○
	3	1.21	± 0.09	3659	29	○	○
	4	2.59	± 0.08	4007	23	○	○
	5	1.01	± 0.05	4310	30	○	○
比 較 例	1	3.13	± 0.95	1726	7	×	×
	2	3.37	± 0.12	2190	21	△	×

【0027】

【発明の効果】本発明の塩化ビニル系樹脂成形用金型の構成は前記した通りであり、イオンプレーティング法またはプラズマCVD法によって、ダイヤモンド状炭素被膜が金型基材表面の少なくとも溶融した塩化ビニル系樹脂と接触する面に形成され、形成されたダイヤモンド状炭素被膜が表面硬度、金型基材との密着性、金型基材の凹凸表面部での膜厚均一性等に優れているから、上記塩化ビニル系樹脂成形用金型はメンテナンス時のバフ研磨によるキズ防止、酸性ガスによる腐食防止等が可能となる。その結果、上記塩化ビニル系樹脂成形用金型を用いて得られる塩化ビニル系樹脂成形品の表面には、長期ラ※

*【0025】比較例2

イオンプレーティングの代わりに熱CVD装置を用い、下記成膜条件にて接触面5にダイヤモンド状炭素被膜を形成した。

（成膜条件）

(1)反応ガス：メタンおよび水素（メタン混合比：10vol%）(2)ガス圧力：1Torr (3)金型基材加熱温度： 1000°C (4)成膜時間：120分

得られた金型の膜厚、表面硬度、密着性、耐食性およびその金型を用いて得られた射出成形品の表面性を実施例1と同様にして評価し、結果を表1に示した。

【0026】

【表1】

※ソニング時においても、筋、かすれ等の外観不良が発生しなくなる。

【0028】

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、塩化ビニル系樹脂射出成形用金型の中心断面模式図である。

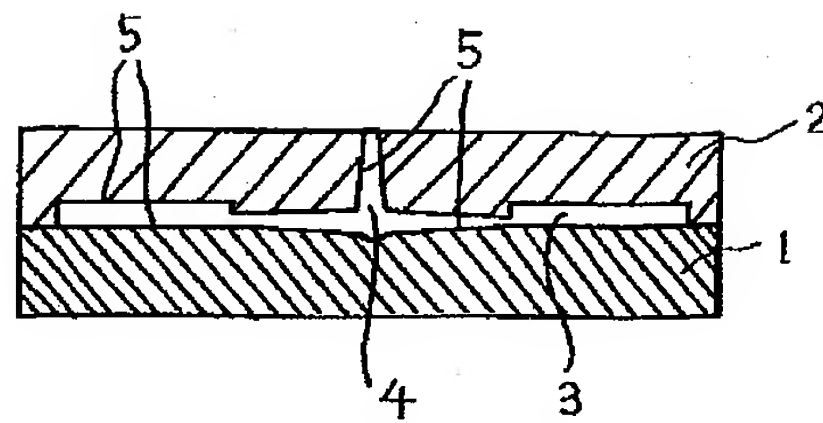
【符号の説明】

- 1 移動型
- 2 固定型
- 3 キャビティ
- 4 ランナー
- 5 溶融した塩化ビニル系樹脂との接触面

(6)

特開平6-106543

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

B29K 27:06

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所